

УДК 539.216.2; 535.341

В. Л. ШАПОШНИКОВ, А. В. КРИВОШЕЕВА, В. Е. БОРИСЕНКО

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ДВУМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ SnS**

(Представлено академиком С. В. Гапоненко)

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

victor.shaposhnikov@gmail.com; anna@nano.bsuir.edu.by; borisenko@bsuir.by

Теоретическим моделированием определена электронная структура и оптические свойства двумерных кристаллов сульфида олова (SnS). Рассмотрены низкотемпературная α -SnS и высокотемпературная β -SnS фазы. Обнаружено, что все структуры являются полупроводниками и при увеличении толщины кристаллов характеризуются уменьшением ширины запрещенной зоны до значений, типичных для объемного материала. Рассчитанные значения коэффициентов отражения меньше значений в объемных материалах, а коэффициент поглощения света сопоставим с характеристиками объемного SnS и GaAs.

Ключевые слова: сульфид олова, двумерный кристалл, зонная структура, диэлектрическая функция, коэффициент отражения, коэффициент поглощения.

V. L. SHAPOSHNIKOV, A. V. KRIVOSHEEVA, V. E. BORISENKO

ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF TWO-DIMENSIONAL CRYSTALS OF SnS

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus

victor.shaposhnikov@gmail.com; anna@nano.bsuir.edu.by; borisenko@bsuir.by

The electronic band spectra and the optical properties of 2D crystals of tin sulfide (SnS) were investigated by means of *ab initio* simulation. Low-temperature (α -SnS) and high-temperature (β -SnS) phases in the form of 2D crystals were considered. All compounds were found to be semiconductors. Their band gaps decrease upon increasing the number of monolayers approaching the values of bulk materials. Calculated reflection coefficients of the structures studied are lower than in bulk materials, and the light absorption coefficient has the same order of magnitude as in bulk SnS and GaAs.

Keywords: tin sulfide, two-dimensional crystal, band structure, dielectric function, reflection coefficient, absorption coefficient.

Введение. Развитие солнечной энергетики, получение, преобразование и накопление электрической энергии становится все более актуальным научным направлением, что объясняется истощением ископаемых ресурсов и поиском альтернативных источников энергии [1]. Наиболее эффективные солнечные элементы, использующие такие полупроводники, как $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, CdTe, GaAs и другие, имеют в своем составе токсичные и/или редкие элементы. Аналогичным недостатком обладают термоэлектрические материалы, такие как халькогениды висмута Bi_2Se_3 и их наноструктуры $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$, легированный таллием теллурид свинца Tl:PbTe и другие соединения. В отличие от этих материалов элементы, входящие в состав сульфида олова (SnS), обладающего привлекательными оптическими и электрическими свойствами, достаточно широко распространены в природе.

Сульфид олова существует в виде нескольких кристаллических фаз и допускает изменение стехиометрии от моносulfида (SnS) до дисульфида (SnS_2) [2–5]. При этом ширина запрещенной зоны у этих полупроводников варьируется в пределах 0,3–2,9 эВ [6–9]. Наиболее привлекательным для солнечных элементов и датчиков ИК излучения представляется SnS, низкотемпературная ($T < 870$ К) α -фаза которого, судя по теоретическим оценкам, имеет ширину запрещенной

зоны 0,9–1,6 эВ, а высокотемпературная ($T > 870$ К) β -фаза 0,3–0,6 эВ [9]. К тому же эксперименты [10] показали принципиальную возможность формирования высококачественных кристаллических слоев SnS путем эпитаксиального осаждения на слоистую подложку, при котором используется слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие между слоями. По аналогии с классическими двумерными кристаллами полупроводниковых дихалькогенидов (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 и т. д.) [11; 12], между графеноподобными мономолекулярными слоями которых существует связь Ван-дер-Ваальса, такая структура открывает практические перспективы управления фундаментальными электронными и оптическими свойствами SnS при его формировании в виде двумерных кристаллов.

Цель работы – теоретическое моделирование атомарной структуры, электронных энергетических зон и оптических свойств двумерных кристаллов из SnS. При этом основное внимание уделено изменению этих свойств в зависимости от толщины монокристаллического слоя и ориентации его поверхности.

Материалы и методы исследования. Исследованы две орторомбические фазы моносulfида олова: низкотемпературная α -SnS (пространственная группа $Pbnm$) и высокотемпературная β -SnS ($T > 870$ К) (пространственная группа $Cmcm$). Теоретически рассчитанные ранее постоянные решетки имеют следующие величины: $a = 11,416$ Å, $b = 4,026$ Å, $c = 4,413$ Å и $a = 4,109$ Å, $b = 11,765$ Å, $c = 4,110$ Å для α -SnS и β -SnS фаз соответственно [9]. Обе фазы имеют по 8 атомов в элементарной ячейке, в то время как варианты расположения атомов различны. Кристаллическая структура α -SnS соответствует искаженной решетке β -SnS со смещенными атомными позициями атомов Sn.

Атомарная структура двумерных кристаллов SnS получена путем ограничения объема кристалла плоскостями вдоль одной из трех основных кристаллографических осей (001), (010) и (100) и последующей шестикратной трансляции элементарной ячейки в одном из направлений. Это соответствует толщине кристалла порядка 70 Å в одном направлении и 27 Å в двух других направлениях, поскольку обе фазы имеют две практически равные постоянные решетки (~4 Å), которые в три раза меньше третьей (~11,5 Å). Для устранения взаимодействия между мономолекулярными слоями использовали разделительный слой вакуума толщиной 10 Å. Оборванные связи на поверхности рассматривались замкнутыми на ближайшие соседние атомы. Позиции всех атомов в сформированных таким образом двумерных кристаллах подвергали релаксации.

Полную оптимизацию кристаллической структуры осуществляли в рамках теории функционала плотности, используя первопринципный метод псевдопотенциала (код VASP) с базисом на плоских волнах [13]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывали в рамках обобщенного градиентного приближения (ОГП) [14]. Энергия отсечки была выбрана равной 320 эВ. Интеграцию по зоне Бриллюэна выполняли линейным методом тетраэдров. Самосогласование осуществляли на сетке из 100 k -точек, равномерно распределенных в неприводимой части зоны Бриллюэна. Изменение позиций атомов прекращали, когда силы, действующие на них, становились меньше 0,05 эВ/Å.

Структуру электронных энергетических зон и оптические спектры рассчитывали с использованием метода линейаризованных присоединённых плоских волн (код WIEN2K) [15]. Для вычисления дипольных матричных элементов использовали сетку из 400 k -точек. Межзонные вклады в мнимую часть диэлектрической функции (ϵ_2) вычисляли в приближении хаотических фаз, эффектами локального поля пренебрегали.

Результаты и их обсуждение. Проведенные расчеты показали, что обе исследуемые фазы объемного SnS являются непрямозонными полупроводниками, при этом значения ширины запрещенной зоны, вычисленные в рамках ОГП-подхода, равны 0,90 и 0,32 эВ для α -SnS и β -SnS соответственно, в то время как экспериментальные значения составляют порядка 1,0–1,5 эВ [6–8]. Отличительной особенностью зонных структур этих материалов является то, что максимум валентной зоны (МВЗ) в них находится не в точке Г, как это обычно бывает в полупроводниках, таких как Si или GaAs. Минимум зоны проводимости (МЗП) для β -SnS находится в точке Г, в то время как у α -SnS он расположен в направлении Г–У.

Энергетические зонные структуры двумерных кристаллов, состоящих из 6 мономолекулярных слоев SnS, представлены на рис. 1. Очевидно, что двумерные структуры в обеих фазах сохраняют свою полупроводниковую природу независимо от толщины или кристаллографической ориентации поверхности кристалла. Кроме того, кристаллы β -SnS с поверхностями (100) и (001) характеризуются прямым переходом в точке Г. Поведение верхней валентной зоны и нижней зоны проводимости для поверхностей α -SnS (100) и β -SnS (010) практически повторяют аналогичное поведение в объемных материалах.

Анализ парциальных плотностей электронных состояний (ПЭС) показал, что независимо от фазы и кристаллографической ориентации, валентные зоны вблизи уровня Ферми ($-2 \dots 0$ эВ) формируются в основном $3p$ -электронами атомов серы, гибридованными с $5s$ - и $5p$ -электронами атомов олова. Зоны проводимости вблизи уровня Ферми в основном определяются $5p$ -электронами олова с небольшим вкладом $3p$ -электронов серы. Подобное поведение наблюдалось ранее для объемного SnS [9]. Кроме того, было установлено, что состояния вблизи уровня Ферми как для валентной зоны, так и зоны проводимости в основном определяются электронами атомов олова и серы, находящимися далеко от поверхности. Единственным исключением является двумерный кристалл α -SnS (010), в котором поверхностные атомы играют главную роль. Анализ межатомных расстояний показал, что длина связи Sn-S на поверхности меньше, чем у глубоко лежащих атомов и в объемном соединении, за исключением поверхностей α -SnS (100) и β -SnS (010), у которых эти значения оказались равны.

Зависимость ширины запрещенной зоны от толщины двумерного кристалла представлена на рис. 2. Для всех рассмотренных фаз и ориентаций поверхностей с ростом количества слоев наблюдается уменьшение величины энергетического зазора, что является следствием эффекта квантового ограничения. Как правило, значения ширины запрещенной зоны в наноструктурах при возрастании их толщины стремятся к соответствующим величинам в объемном соединении, а в случае с поверхностью α -SnS (001) они оказываются еще меньше (рис. 2).

Полученные зависимости диэлектрической функции от энергии фотона однослойного двумерного кристалла SnS демонстрируют сильную анизотропию для обеих фаз и рассмотренных кристаллографических направлений (рис. 3).

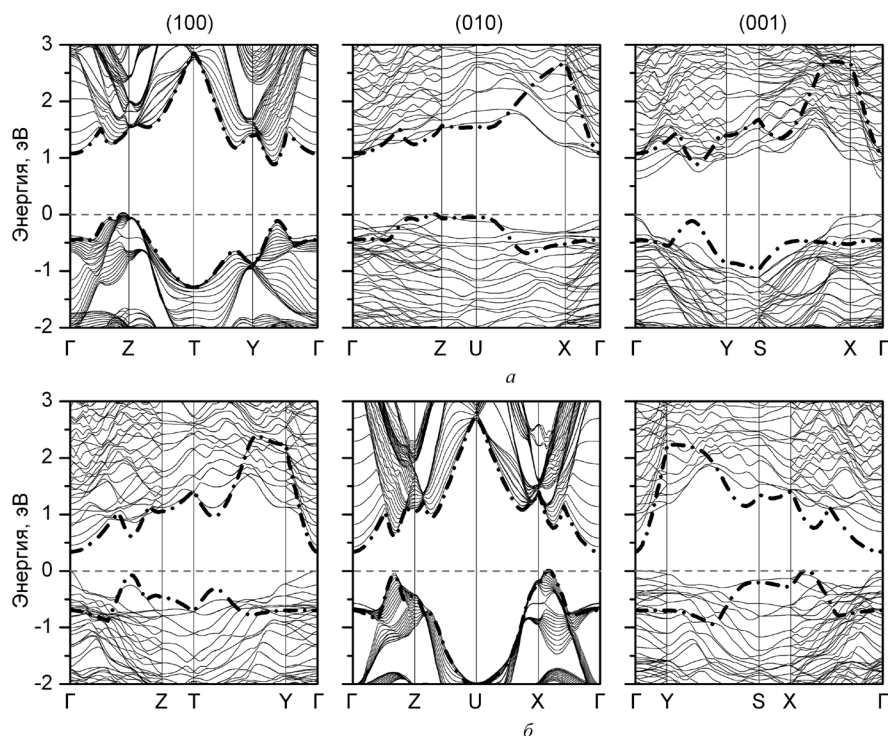


Рис. 1. Структура электронных энергетических зон в двумерных кристаллах сульфида олова α -SnS (а) и β -SnS (б) с поверхностями (100), (010) и (001). Ноль на шкале энергии соответствует положению уровня Ферми. Штрих-пунктирной линией показаны положения верхней валентной зоны и нижней зоны проводимости в объемных материалах

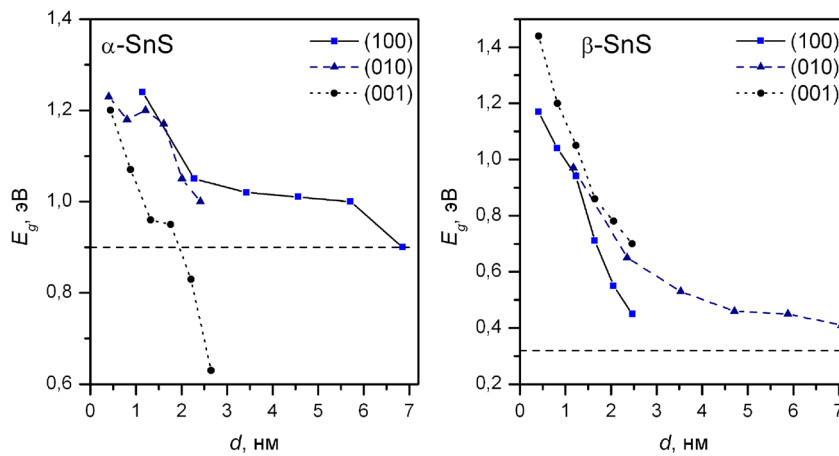


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны (E_g) в двумерном кристалле сульфида олова от его толщины (d). Штриховая линия показывает соответствующие значения запрещенной зоны в объемном материале

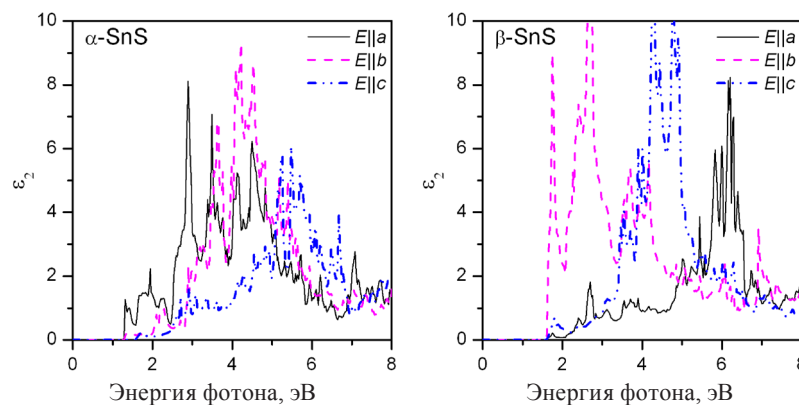


Рис. 3. Мнимая часть диэлектрической функции (ϵ_2) однослойного кристалла SnS с ориентацией поверхности (001) при различных направлениях поляризации света

Расчет диэлектрической функции кристаллов α -SnS для поверхностей с ориентацией (001) и (010) также показал сильную анизотропию для трех направлений поляризации света, в то время как для поверхности (100) спектры для $E||b$ и $E||c$ почти идентичны и аналогичны спектрам для $E||a$ и $E||c$ в объемном α -SnS. В случае β -SnS аналогичная ситуация наблюдается для кристаллов с поверхностью (010), у которых спектры для направлений поляризации света $E||a$ и $E||c$ практически совпадают и повторяют форму спектров для $E||a$ и $E||c$ в объемном β -SnS.

Важной особенностью оптических свойств исследуемых структур является то, что быстрый рост интенсивности спектральных линий ϵ_2 для $E||a$ в α -SnS (001) и $E||a$ в β -SnS (001) соответствует первому прямому переходу в этих структурах. Таким образом, этот первый прямой переход оказывается разрешенным в дипольном приближении и имеет большие значения силы осциллятора.

Анализ спектральной зависимости коэффициента отражения (R) поверхности двумерных кристаллов SnS (рис. 4, а) показывает, что в диапазоне энергий 0–5 эВ усредненные значения R оказываются в диапазоне 0,1–0,5 в зависимости от ориентации поверхности кристалла, в то время как для объемных соединений эти значения лежат в диапазоне 0,3–0,6. Меньшие значения коэффициента отражения говорят о перспективности данных структур для фотоэлектрических преобразователей энергии.

Рассчитанные спектры поглощения двумерных кристаллов SnS, представленные на рис. 4, б, показывают, что коэффициенты поглощения этих структур, как и у объемных кристаллов SnS, достигают 10^5 см^{-1} в видимом диапазоне длин волн, т. е. имеют тот же порядок величин, что и у GaAs, который широко используется для создания солнечных элементов.

Закключение. Моделирование структуры электронных энергетических зон и оптических свойств двумерных кристаллов сульфида олова показало, что две его фазы – α -SnS и β -SnS – об-

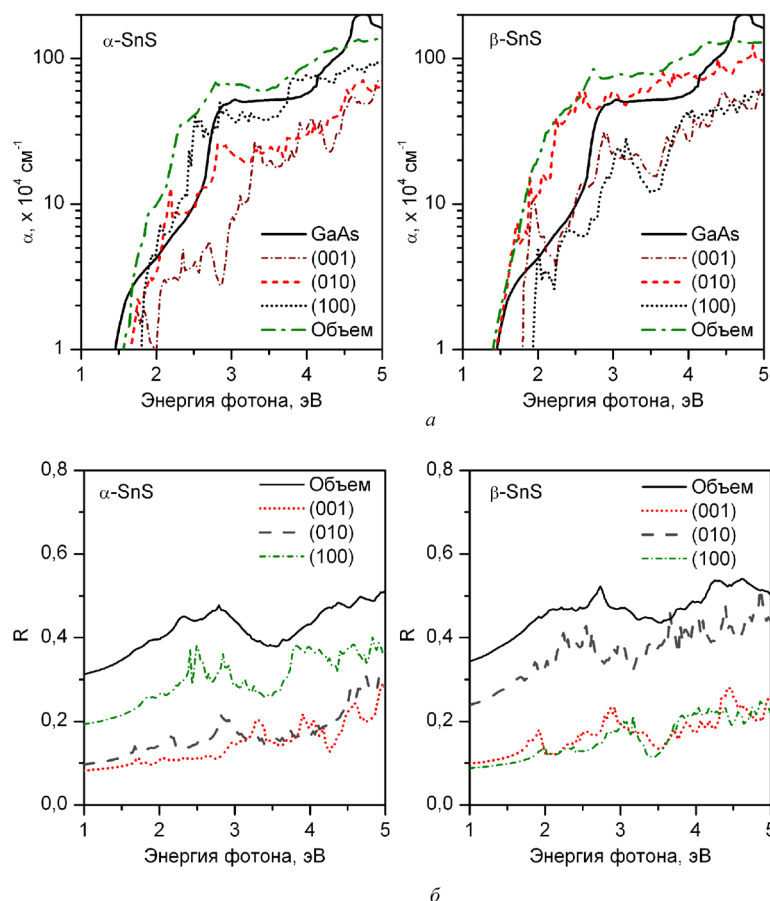


Рис. 4. Зависимость коэффициента отражения R (а) и коэффициента поглощения α (б) однослойных кристаллов SnS от энергии фотонов при различных ориентациях поверхности, усредненные по трем направлениям поляризации света, в сравнении с объемным SnS (а, б) и данными для GaAs (б)

ладают полупроводниковыми свойствами, управлять которыми возможно заданием толщины этих кристаллов. Возможность получения на их основе эпитаксиальных структур с шириной запрещенной зоны, изменяемой от 0,4 до 1,4 эВ, при коэффициенте поглощения света ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$) в видимом диапазоне длин волн, сравнимом с коэффициентом поглощения света GaAs, указывает на их перспективность для высокоэффективных солнечных элементов.

Работа была выполнена в рамках задания 2.1.02 ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника».

Список использованной литературы

1. High-efficient low-cost photovoltaics: recent developments / eds. by V. Petrova-Koch, R. Hezel, A. Goetzberger. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – Vol. 140. – 228 p.
2. Madelung, O. Semiconductors: data handbook / O. Madelung. – Berlin-Heidelberg: Springer, 2004. – 691 p.
3. Thermoelectrics with earth abundant elements: low thermal conductivity and high thermopower in doped SnS / Q. Tan [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2014. – Vol. 2. – P. 17302–17306.
4. Vapor transport deposition and epitaxy of orthorhombic SnS on glass and NaCl substrates / A. Wangperawong [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2013. – Vol. 103, N 5. – P. 052105 (5).
5. Growth of high-quality SnS epitaxial films by H_2S flow pulsed laser deposition / F.-Y. Ran [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 104, N 7. – P. 072106 (4).
6. Optical properties of thermally evaporated SnS thin films / M. M. El-Nahass [et al.] // Optical Materials. – 2002. – Vol. 20, N 3. – P. 159–170.
7. Preparation and properties of SnS film grown by two-stage process / F. Jiang [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2011. – Vol. 257, N 11. – P. 4901–4905.
8. Cheng, Sh. Physical properties of very thin SnS films deposited by thermal evaporation / Sh. Cheng, G. Conibeer // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 520, N 2. – P. 837–841.

9. Structure, electronic and optical properties of tin sulfide / V. L. Shaposhnikov [et al.] // ScienceJet. – 2012. – Vol. 1. – P. 16 (4).
10. Molecular beam epitaxy growth of high quality p-doped SnS van der Waals epitaxy on a graphene buffer layer / W. Wang [et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111, N 9. – P. 093520 (8).
11. Vertical Heterostructures of layered metal chalcogenides by van der Waals epitaxy / X. Zhang [et al.] // Nano Lett. – 2014. – Vol. 14, N 6. – P. 3047–3054.
12. Band gap modifications of two-dimensional defected MoS₂ / A. V. Krivosheeva [et al.] // Int. J. Nanotechnol. – 2015. – Vol. 12, N 8/9. – P. 654–662.
13. Kresse, G. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, N 16. – P. 11169–11186.
14. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77, N 18. – P. 3865–3868.
15. WIEN2k, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties / P. Blaha [et al.] (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.

Поступило в редакцию 29.06.2016